ÜBER ABKÖMMLINGE
DER
PARASALICYLALDEHYDSÄURE,
DER META- UND PARAAMIDOBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN
EINGEREICHT
VON

KONRAD JORDAN
AUS FALKENDORF.

ERLANGEN.
DRUCK DER UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.
1889.

ÜBER ABKÖMMLINGE
DER
PARASALICYLALDEHYDSÄURE,
DER META- UND PARAAMIDOBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN
EINGEREICHT
VON

KONRAD JORDAN
AUS FALKENDORF.

ERLANGEN.
DRUCK DER UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.
1889.

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache liebenswürdige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, hiermit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0106

Unter den Körpern mit gemischten Funktionen, mit denen uns die organische Chemie bekannt macht, nehmen in ganz besonderer Weise die Aldehydsäuren unser Interesse in Anspruch. Sie zeigen durch die Anwesenheit der ihren Namen bedingenden Gruppen eines Aldehyd- und eines Säurerestes in deutlicher Weise neben einander die charakteristischen Eigenschaften eines Aldehydes und einer Säure, je nachdem die eine oder die andere der beiden Gruppen COH oder CO.OH in Reaktion tritt. So bilden sie als Säuren Salze und Ester und röthen blaue Pflanzenfarbstoffe; als Aldehyde nehmen sie mit Begierde Sauerstoff auf und wirken deshalb stark reduzirend, ferner zeigen sie als solche die Fähigkeit, unter Wasseraustritt kondensirte Verbindungen zu geben. Diese Aldehydsäuren bilden den Uebergang zu den zweibasischen organischen Säuren, sie werden durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in letztere übergeführt.

Liebig[1]) glaubte die erste Aldehydsäure durch Oxydation von Acetaldehyd mit ammoniakalischer Silberlösung dargestellt zu haben, die aber, wie sich durch die Untersuchung von Heintz und Wislicenus[2]) erwies nur eine

---

1) Annalen XIV. 160.

2) Annalen 108. 101.

mit Acetaldehyd verunreinigte Essigsäure war. Als einfachste Aldehydsäure finden wir deshalb die Glyoxylsäure COH.CO.OH, welche nach verschiedenen Methoden dargestellt wurde. Debus[1]) entdeckte sie unter den Oxydationsprodukten des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure und stellte das Kalksalz in Prismen dar. Pettrieff[2]) erhielt sie neben Bromsilber und Dibromessigsäure beim Erhitzen von dibromessigsaurem Silber auf 110°. Heintz[3]) bekam sie als Uebergangsprodukte bei der Oxydation des Glycerin zu Glycerinsäure. E. Fischer und A. Geuther[4]) stellten die Glyoxylsäure dar, indem sie auf Alkoholat Einfachchlorkohlenstoff einwirken liessen.

Der nach allen diesen Methoden dargestellten Glyoxylsäure kommt aber nie die angenommene Formel $C_2H_2O_3$, sondern $C_2H_4O_3$ zu. Es ist nicht möglich, derselben die letzten Reste Wasser zu entziehen, ohne dass sie eine Zersetzung erleidet. Diese Säure könnte man somit als Dioxyessigsäure auffassen, allein die leichte Abspaltbarkeit dieses Wassers in ihren meisten Verbindungen lässt die Aldehydsäure erkennen, die auch alle Eigenschaften dieser Säuren zeigt. So zersetzt ihr Calciumsalz beim Erwärmen alkoholische Silberlösung unter Spiegelbildung. Mit konzentrirter Lösung von Natriumbisulfit bildet sie eine krystallinische Doppelverbindung von der Formel $Na_2C_2HO_3 + NaHSO_3$.

Eine der Glyoxylsäure analoge Aldehydsäure fanden Pinner und Bischoff[5]) bei der Verseifung des β-Chloracrylsäureesters mit Barytwasser, es ist dies die Malon-

---

1) Annalen 100. 1.
2) Berichte XI. 416.
3) Annalen 152. 328.
4) Jahresberichte 1864 S. 316.
5) Annalen 179. 91.

aldehydsäure $CH_2<^{COH}_{COOH}$. Eine weitere Aldehydsäure von der allgemeinen Formel $C_nH_{(2n-2)}O_3$, die Korkaldehydsäure, erhielt Schröder[1]) durch Einwirken von Salpetersäure auf Palmitolsäure. Dieselbe stellt ein auf dem Wasser schwimmendes Oel dar.

Verfolgen wir die Literatur der Aldehydsäuren weiter, so finden wir die Furmaraldehydsäure verzeichnet. Limbrecht[2]) erhielt dieselbe bei der Einwirkung von Brom auf Pyroschleimsäure. Die wässerige Lösung dieser Säure reduzirt ammoniakalische Silberlösung.

Die Furonaldehydsäure wurde von Beyer durch Reduktion von Furfuracrylsäure mit Natriumamalgam erhalten. Letztere Säure geht unter Aufnahme zweier Atome Wasserstoff in die Furfurpropionsäure über, ohne dass der Furfurankern gesprengt wird. Nach mehrstündigem Digeriren mit überschüssigem Brom nimmt sie ein Atom Sauerstoff auf, die geschlossene Kohlenstoffverbindung wird gesprengt und für die Furonaldehydsäure ergibt sich die Formel

$$CHO.CH{:}CH.CO.CH_2.CO_2CO.OH.$$

Gehen wir in unseren Betrachtungen zu den vom Benzol sich ableitenden Aldehydsäuren über, so finden wir, dass dieselben beständiger als die bisher betrachteten sind. Die erste dieser Säuren ist die Phtalaldehydsäure. Der Phtalaldehyd wurde von Beyer durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf eine Lösung von Phtalchlorid und gelben Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhalten. Die Anwesenheit von Phosphor ist nöthig, weil Jod sonst weiter einwirkt und sich Phtalsäure bildet. Durch Behandeln des Phtalaldehyds mit Kalilauge nimmt er 2 Atome Wasserstoff

---

1) Annalen 143. 34.

2) Annalen 152. 325.

auf und bildet eine Säure, die sich allerdings als eine enibasische Säure erwies, aber keine Eigenschaften eines Aldehydes zeigte. Eine wirkliche Phtalaldehydsäure wurde von Racine[1]) gefunden. Er erhielt sie durch Erwärmen von Bromphtalid mit Wasser. Dieselbe gibt mit Phenylhydrazin eine charakteristische Verbindung, ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 98 und 100°.

Hieran reiht sich noch die Diphtalaldehydsäure $(C_6H_4CO)_2<\begin{matrix}COH\\CO.OH\end{matrix}$. Sie wurde von Ador[2]) durch Einwirken von Natriumhydroxyd auf Diphtalyl erhalten. Dieselbe reduzirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung von Phtalsäure, in welche sie auch durch den Sauerstoff der Luft übergeführt wird.

Ein neues Gebiet von Aldehydsäuren entstand durch Reimer und Thiemann[3]). Ihnen gelang es nämlich, durch Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösung die Formylgruppe in das Phenol einzuführen und auf diese Weise die Oxyaldehyde der verschiedenen Phenole darzustellen, eine Methode, die nun auch auf die Oxysäuren ausgedehnt wurde.

Um nun endlich auf die Aldehydsalicylsäure zurückzukommen, wollen wir von den vielen nach der Reimer'schen und Thiemann'schen Methode dargestellten Säuren nur diejenigen betrachten, die bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Oxybenzoësäure entstehen. Chloroform wirkt auf alle 3 isomeren Oxybenzoësäuren ein, nach der Formel:

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix} + CHCl_3 + 5KOH = C_6H_3<\begin{matrix}COH\\CH\\CO.OH\end{matrix} + 3KCl + 4H_2O.$$

1) Berichte XIX. 77.

2) Annalen 164. 233.

3) Berichte IX. 824.

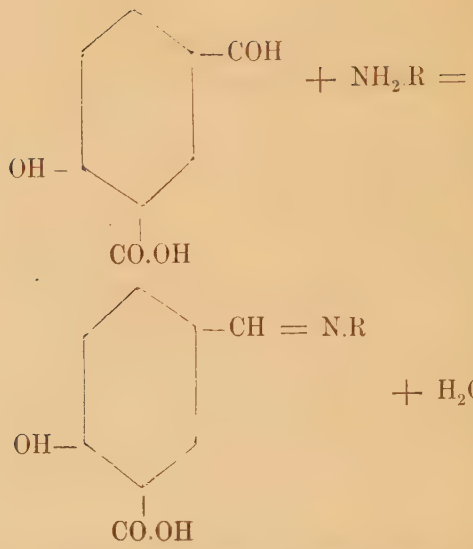
Wir wollen hier aber nur auf die zwei Aldehydsäuren, die Ortho- und die Paraaldehydsäure, die sich von der Orthooxybenzoësäure ableiten, näher eingehen.

Reimer und Thiemann[1]) liessen auf eine wässerige Lösung von 1 Molekül Salicylsäure und 5 Molekülen Kali 1 Molekül Chloroform nach und nach einwirken. Die Reaktion ist sehr heftig und muss deshalb in einem Kolben am Rückflusskühler geschehen. Das Reaktionsgemisch wird nun noch 6–7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es enthält ausser den 3 Aldehydsäuren auch etwas Aldehyd, der durch Reduktion der Carboxylgruppe entstanden ist, und unveränderte Salicylsäure. Den Aldehyd treibt man durch überhitzten Wasserdampf ab. Die zurückbleibende wässerige Lösung wird mit Salzsäure stark angesäuert und der hierbei entstehende Niederschlag in Aether gelöst. Zur weiteren Reinigung der Aldehydsäuren werden dieselben durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer konzentrirten Natriumbisulfitlösung in Doppelverbindung übergeführt und letztere durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Parasalicylaldehydsäure scheidet sich in gelben Nadeln ab; ihr Schmelzpunkt liegt bei 248°. Aus dem Filtrate erhält man die Orthosäure durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben in gelben Warzen, die bei 178° schmelzen. —

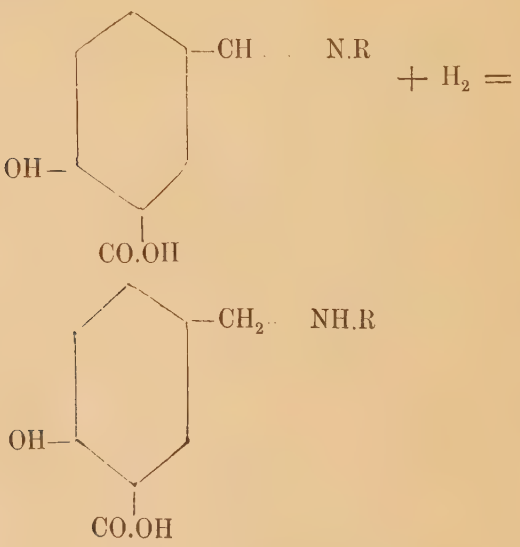
Nach der Betrachtung der Darstellungsweise und der Eigenschaften verschiedener Aldehydsäuren wollen wir nun zu einigen Abkömmlingen der Paraaldehydsalicylsäure übergehen. Dieselbe bildet ähnlich wie die aromatischen Aldehyde mit Aminbasen unter Wasseraustritt kondensirte Verbindungen nach der Formel:

---

6) Berichte IX. 1271.



Diese Verbindungen sind jedoch gegen Säuren sehr unbeständig, indem sie, mit denselben bei Gegenwart von Wasser behandelt, in ihre Komponenten zerfallen. Beim Behandeln mit reduzierenden Mitteln nehmen sie 2 Atome Wasserstoff auf.



Die Reduktion kann wegen der leichteren Zersetzbarkeit durch Säuren nicht in saurer wässeriger Lösung stattfinden, auch in alkalischer wässeriger ist dieselbe nicht vollständig zu erreichen. Man muss in vollkommen wasserfreier Lösung arbeiten und bedient sich deshalb der Methode von Ladenberg, indem man die Körper in absolutem Alkohol löst und auf diese Lösung metallisches Natrium oder besser Natriumamalgam einwirken lässt.

1. Paraaldehydsalicylsäure und Paratoluidin.

Durch Erhitzen gleicher Moleküle dieser beiden Substanzen auf 110° erhält man eine zähe, stark gebräunte Masse, die nach und nach erstarrt. Sie ist sehr wenig löslich in Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Es scheint, dass sich ausser dem gesuchten Körper unter Austritt eines zweiten Molküls Wasser noch ein anderer gebildet hat. Das Gemisch wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht näher untersucht. — Anders verläuft die Reaktion, wenn man (die beiden Substanzen) p-Aldehydsalicylsäure und p-Toluidin in alkoholischer Lösung auf einander einwirken lässt. 10 gr p-Aldehydsalicylsäure, gelöst in absolutem Alkohol, werden mit der berechneten Menge (1 Molekül) p-Toluidin am Rückflusskühler längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Noch in der Wärme bildet sich ein gelber, körniger Niederschlag, der beim Erkalten sich noch bedeutend vermehrt. Derselbe ist wenig löslich in absolutem, leichter in verdünntem Alkohol, Holzgeist und Aether. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Holzgeist erhält man schöne gelbe Nadeln, die bei 258° schmelzen. Die Elementaranalyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Resultate: 0,154 gr Substanz lieferten 0,3985 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O, und 0,102 gr Substanz gaben 5,3 cbcm N bei 741 mm Druck und 24° C.

Für die Formel $C_{15}H_{13}NO_3$

berechnet:	gefunden:
C 70,59%	70,50%
H 5,10 „	5,38 „
N 5,49 „	5,67 „

Reduktionsprodukt.

Durch Einwirken von Natriumamalgam auf eben beschriebenes Kondensationsprodukt in alkoholischer Lösung nimmt dasselbe 2 Atome Wasserstoff auf und bildet eine sekundäre Aminsäure.

8 gr gut getrocknete Substanz wurden in ganz absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge von 2proz. Natriumamalgam eingetragen. Die am Anfang gelb gefärbte Lösung wurde allmählich heller und schliesslich farblos. Hierauf wurde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sich das Natriumsalz des reduzirten Körpers in weissen Flocken ausschied. Nachdem dieser Niederschlag von dem bei der Reduktion entstandenen metallischen Quecksilber getrennt ward, wurde derselbe in Wasser gelöst, die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach Abdampfen des Aethers entstand eine braune ölige Masse, die in einer Kältemischung oder beim Reiben mit einem Glasstab an der Wand des Gefässes erstarrte. Diese feste Masse ist löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, körnige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 244° beobachtet wurde.

Elementaranalyse.

0,254 gr Substanz gaben 0,6492 gr CO_2 und 0,1375 gr H_2O, und 0,329 gr Substanz entwickelten 16,5 cbcm N bei 738 mm Druck und 20° C.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_3$:	gefunden:
C 70,04%	69,80%
H 5,13 „	5,02 „
N 5,45 „	5,56 „

2. p-Aldehydsalicylsäure und Anilin.

Beide Substanzen wirken in analoger Weise wie p-Aldehydsalicylsäure und p-Toluidin auf einander ein. Beim Erhitzen derselben bei der Temperatur des Wasserbades erhält man eine tiefrothe, in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Masse, die jedenfalls aus dem Gemisch der beiden Körper $C_6H_3.OH.CO.OH—CH.N.C_6H_5$ und $C_6H_3.O:CO.CH.N.C_6H_5$ besteht.

Erhitzt man dagegen p-Aldehydsalicylsäure und Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit ein krystallinischer Niederschlag aus, der ziemlich leicht löslich in Alkohol und Holzgeist ist; aus letzterem krystallisirt er in gelblichweissen Warzen, die bei 265° schmelzen.

Elementaranalyse.

0,193 gr der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,4916 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O, und 0,2289 gr Substanz lieferten 12,5 cbcm N bei 23° C. und 740 mm Druck.

Für die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$

berechnet:	gefunden:
C 69,70%	69,46%
H 4,56 „	4,68 „
N 5,82 „	6,03 „

Reduktionsprodukt.

Zu 10 gr Substanz, welche in über Kalk getrocknetem Alkohol gelöst wurde, wurde unter kräftigem Umschütteln die doppelt berechnete Menge 2proz. Natriumamalgam

in kleinen Portionen eingetragen. Es findet lebhafte Wasserstoffentwicklung statt und die anfangs gelb gefärbte Lösung wird farblos. Alsdann wird das Gemisch bei der Temperatur des Wasserbades erwärmt und damit die Reaktion beendet. Es scheidet sich nach dem Erkalten das Natriumsalz der reduzirten Verbindung aus. Dasselbe wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der wässerigen Lösung erhält man die freie sekundäre Aminsäure durch Extrahiren mit Aether, aus welchem sie in gelben Nadeln krystallisirt, die bei 225° schmelzen.

Elementaranalyse.

0,2355 gr. Substanz lieferten 0,5955 gr CO_2 und 0,1173 gr H_2O, und 0,3465 gr. entwickelten 18,2 cbcm N bei 19° C. und 742 mm Druck.

Für $C_{14}H_{13}NO_3$

berechnet:	gefunden:
C 69,14 %	68,75 %
H 5,35 „	5,53 „
A 5,76 „	5,88 „

II. Ueber einige Abkömmlinge der Meta- und der Paramidobenzoësäure.

Beim Nitriren von Benzoësäure entstehen drei isomere Nitrobenzoësäuren, die Ortho-, die Meta- und die Paranitrosäure. Um dieselben von einander zu trennen, führt man sie in ihre Baryumsalze über und krystallisirt letztere aus Wasser um. Das Baryumsalz der Metasäure ist sehr schwer löslich, leichter löst sich das Baryumsalz der Para- und sehr leicht das der Orthosäure. Beim Behandeln dieser Salze in wässeriger Lösung mit Salzsäure erhält man die freien Säuren.

Um nun diese Nitrosäuren in Amidsäuren überzuführen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. So reduzirt Zinin[1]) mit Schwefelammonium, Schiff[2]) mit Eisen und Essigsäure. Hat man kleinere Mengen Nitrobenzoësäure zu reduziren, so verfährt man nach der Methode von Wilbrand[3]), man reduzirt mit Zinn und Salzsäure. Man erhält zunächst die Zinndoppelsalze, welche man durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Orthoamidobenzoësäure schmilzt bei 144°, die Meta- zwischen 173 und 174° und die Parasäure bei 186°.

---

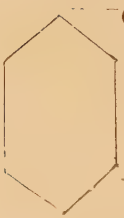
[1]) Berichte XXVI. 450.

[2]) Annalen 101. 91.

[3]) Annalen 128. 285.

Die Metaamidobenzoësäure bildet freie zu Warzen gruppirte Nadeln. Sie reagirt sauer und bildet Salze mit Säuren und mit Basen. Durch salpetrige Säure wird sie in Paraoxybenzoësäure verwandelt. Mit aromatischen Aldehyden bildet die Metaamidobenzoësäure ähnlich wie Anilin unter Wasseraustritt kondensirte Verbindungen, die durch Reduktion 2 Atome Wasserstoff aufnehmen und sekundäre Aminsäuren bilden.

und



1. Metaamidobenzoësäure und Benzaldehyd.

Beide Substanzen werden zu gleichen Molekülen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch wird anfangs flüssig, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei. Die Reaktion ist beendet, sobald der charakteristische Geruch des Benzaldehyds, der Geruch nach bitteren Mandeln, verschwunden ist. Nun werden die Krystalle abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Das auf diese Weise erhaltene Kondensationsprodukt ist löslich in Alkohol, Holzgeist und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Aus Methylalkohol krystallisirt es in grossen, etwas gelbgefärbten Nadeln, die sich büschelförmig an einander lagern, der Schmelzpunkt liegt bei 120° C. Durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird der Körper in seine Komponenten, in m-Amidobenzoësäure und Benzaldehyd, zerlegt, was der Geruch nach bittern Mandeln erkennen lässt.

Elementaranalyse.

0,2150 bei 110° C getrockneter Substanz gaben 0,5864 gr CO_2 und 0,0981 gr H_2O, und 0,2924 gr gaben 15,8 cbcm N bei 8° C. und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$:	gefunden:
C 74,67 %	74,41 %
H 4,89 „	5,07 „
N 6,22 „	6,38 „

Reduktionsprodukt.

5 gr bei 110° C. getrocknete Substanz werden in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung in der Kälte die doppelt berechnete Menge metallisches Natrium gebracht. Es findet lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Nachdem alles Natrium eingetragen ist, wird noch kurze

Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, es entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der aus dem reduzirten Körper besteht; derselbe ist löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in grauweissen Blättchen, die bei 115° schmelzen.

Bei der Reduktion mit metallischem Natrium ist die Ausbeute sehr gering, da letzteres zu energisch einwirkt; nimmt man aber dafür Natriumamalgam, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Elementaranalyse.

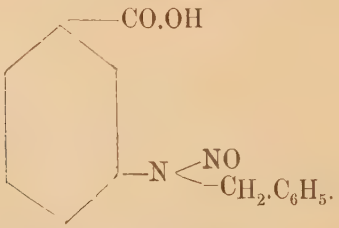
0,3145 gr Substanz lieferten 0,8502 gr CO_2 und 0,1657 gr H_2O, und 0,2884 gr entwickelten 15,5 cbcm N bei 10° C. und 743 mm Druck.

Für $C_{14}H_{13}NO_2$

berechnet:	gefunden:
C 74,01 %	73,74 %
H 5,73 „	5,85 „
N 6,17 „	6,29 „

Nitrosoderivat.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eben beschriebenes Reduktionsprodukt entsteht ein Nitrosamin



Zur Darstellung derselben löst man Benzylamidobenzoësäure in verdünntem Alkohol, säuert diese Lösung

mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt nach gelindem Erwärmen die wässerige Lösung vom berechneten salpetrigsaurem Natron (1 Molekül) hinzu. Es fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe ist sehr leicht löslich in Holzgeist, Aethylalkohol und Aether. Aus verdünntem Alkohol erhält man schöne farblose Blättchen, die bei 132° schmelzen.

Analyse.

0,2425 gr Substanz gaben 23,5 cbcm N bei 15° C. und 729 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3$:	gefunden:
N 10,94%	10,87%.

2. Metaamidobenzoësäure und Salicylaldehyd.

Beide Substanzen wirken schon in der Kälte auf einander ein, indem sich das Gemisch ziemlich stark erwärmt und dabei roth färbt. Um die Reaktion zu beschleunigen, erwärmt man noch einige Zeit bei der Temperatur des Wasserbades. Es entsteht dadurch eine rothe geschmolzene Masse, die beim Erkalten fest wird. Dieselbe ist löslich in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung sich rothgefärbte Nadeln ausscheiden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 185°.

Elementaranalyse.

0,2220 gr Substanz gaben 0,5662 gr CO_2 und 0,096 gr H_2O, und 0,2435 gr entwickelten 12,5 cbcm N bei 12° C. und 745 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 69,71%	69,55%
H 4,56 „	4,82 „
N 5,81 „	5,97 „

Reduktionsprodukt.

Dasselbe erhält man in ganz analoger Weise wie das der Benzylmetaamidobenzoësäure, indem man die doppelte berechnete Menge 2proz. Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Substanz einwirken lässt. Die Lösung wird alsdann mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhält einen gelben flockigen Niederschlag, der durch Schütteln sich zu einem Klumpen zusammenballt. Derselbe ist löslich mit Alkohol und Holzgeist und krystallisirt aus letzterem in gelb gefärbten schuppigen Blättchen, die bei 163° schmelzen.

Elementaranalyse.

0,2120 gr Substanz lieferten 0,5362 gr CO_2 und 0,0193 gr H_2O, und 0,4160 gr gaben 20,5 cbcm N bei 9° C. und 744 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 69,13 %	68,96 %
H 5,35 „	5,72 „
N 5,76 „	5,80 „

3. Metaamidobenzoësäure und Anisaldehyd.

Gleiche Moleküle beider Substanzen werden einige Zeit auf 110° erhitzt. Es bildet sich eine syrupartige Masse, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie ist ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne, etwas gelb gefärbte Nadeln, die bei 150° schmelzen. Beim Behandeln dieses Körpers mit Salzsäure wird er in seine Bestandtheile, in Metaamidbenzoësäure und in Anisaldehyd, zerlegt, was sich leicht an dem Geruch nach Anisaldehyd erkennen lässt.

Elementaranalyse.

0,3190 gr Substanz gaben 0,8228 gr CO_2 und 0,1531 gr H_2O, und 0,3548 gr entwickelten 17 cbcm N bei 11° C. und 743 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 70,59%	70,32%
H 5,10 „	5,32 „
N 5,49 „	5,33 „

Reduktionsprodukt.

5 gr gut getrocknete Substanz werden in absolutem Alkohol gelöst. In diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach die berechnete Menge Natriumamalgam eingetragen und zuletzt noch gelinde erwärmt. Hierauf wird die alkoholische Lösung vom metallischen Quecksilber abgegossen, mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die reduzirte Verbindung fällt hierbei als körniger Niederschlag aus, welcher löslich ist in Alkohol, Holzgeist und Aether. Durch Krystallisation aus Holzgeist erhält man den reduzirten Körper in dünnen Blättchen, die einen grünen Schimmer besitzen. Der Schmelzpunkt derselben wurde zwischen 139 und 140° gefunden.

Elementaranalyse.

0,235 gr Substanz gaben 0,6016 gr CO_2 und 0,1285 gr H_2O, und 0,1789 gr lieferten 9 cbcm N bei 23° C. und 741 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 70,04%	69,84%
H 5,84 „	6,00 „
5,45 „	5,57 „

Das Nitrosoderivat des eben beschriebenen Körpers wird durch Einwirkung von Natriumnitrit und verdünnter Schwefel-

säure auf die alkoholische Lösung der sekundären Aminsäure erhalten. Aus Aethylalkohol krystallisirt dasselbe in gelben Blättchen, die bei 136° schmelzen.

Analyse.

0,239 gr der bei 110° getrockneten Substanz entwickelten 21 cbcm N bei 16° C. und 727 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
N 9,79%	9,93%.

4. Metaamidobenzoësäure und Cuminol.

Diese beiden Substanzen geben ebenfalls beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Wasseraustritt eine kondensirte Verbindung. Das anfangs flüssige Produkt erstarrt beim Erkalten rasch zu einem Krystallbrei. Derselbe ist ziemlich leicht löslich in Holzgeist, schwerer in absolutem Alkohol. Aus Methylalkohol krystallisirt der Körper in grossen farblosen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 159° liegt. Durch Säuren wird das Kondensationsprodukt in Metaamidobenzoësäure und Cuminol zerlegt.

Elementaranalyse.

0,2710 gr Substanz gaben 0,7573 gr CO_2 und 0,1601 gr H_2O, und 0,4159 gr gaben 20 cbcm N bei 23° C. und 742 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 76,40%	76,21%
H 6,37 „	6,55 „
N 5,24 „	5,29 „

Das Reduktionsprodukt dieses Körpers wird ganz in derselben Weise, als die vorher beschriebenen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung der Substanz in absolutem Alkohol erhalten. Es ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Benzol. Aus

Aethylalkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 145° liegt.

Elementaranalyse.

0,344 gr Substanz gaben 0,9535 gr CO_2 und 0,2240 gr H_2O, und 0,3614 gr entwickelten 17,5 cbcm N bei 22° C. und 743 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 75,84%	75,50%
H 7,07 „	7,25 „
N 5,20 „	5,36 „

Nitrosamin.

Zur Darstellung desselben löst man die sekundäre Aminsäure in Alkohol, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und bringt eine wässerige Lösung von Natriumnitrit hinzu. Nach gelindem Erwärmen fällt beim Verdünnen mit Wasser das Nitrosoamin als flockiger Niederschlag aus; derselbe ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Durch Umkrystallisiren desselben aus Holzgeist erhält man weisse glänzende Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Analyse.

0,1912 gr Substanz entwickelten 17,5 cbcm N bei 17° C. und 732 mm Druck.

Berechnet 10,07% N, gefunden 10,15% N.

Aehnliche Körper lassen sich von der Paramidobenzoësäure ableiten.

1. Paramidobenzoësäure und Benzaldehyd geben beim Erwärmen auf 110° ein flüssiges Produkt, welches beim Erkalten rasch erstarrt. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt aus Holzgeist in gelben Blättchen, die zwischen 193 und 194° schmelzen.

Elementaranalyse.

0,2880 gr Substanz gaben 0,7845 gr CO_2 und 0,135 gr H_2O, und 0,2675 gr gaben 12,2 cbcm N bei 14° C. und 730 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 74,67%	74,28%
H 4,89 „	5,03 „
N 6,22 „	6,45 „

Reduktionsprodukt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wird in absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach die berechnete Menge 2proz. Natriumamalgam eingetragen. Hierauf wird das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und somit die Reaktion beendet.

Die Lösung wird nun vom metallischen Quecksilber abgegossen, mit Wasser stark verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, es fällt dabei die reduzirte Verbindung als weisser flockiger Niederschlag aus. Dieser ist in Säuren und Alkalien, sowie in Alkohol, Aether und Benzol löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Durch Krystallisation erhält man feine farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 165 und 166° liegt.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

0,137 gr gaben 0,3705 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O, und 0,3890 gr entwickelten 22 cbcm N bei 14° C. und 731 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 74,00%	73,76%
H 5,75 „	5,85 „
N 6,17 „	6,40 „

Nitrosoverbindung.

Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eben beschriebenes Reduktionsprodukt. Man bringt zu der alkoholischen Lösung der Substanz eine wässerige Lösung von Natriumnitrit und setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach gelindem Erwärmen fällt das Nitrosoamin aus. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus demselben in farblosen Nadeln, die bei 210° schmelzen.

0,2005 gr Substanz gaben 19,5 cbcm N bei 13° C. und 731 mm Druck.

Berechnet 10,94 % N, gefunden 11,07 % N.

2. Paraamidobenzoësäure und Salicylsäure. Beide Substanzen wirken beim Zusammenbringen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Das Gemisch erwärmt sich stark und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer festen roth gefärbten Masse. Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Holzgeist und Benzol. Durch Umkrystalliren aus Holzgeist erhält man das Kondensationsprodukt in orangen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 255° beobachtet wurde.

Elementaranalyse.

0,2505 gr Substanz gaben 0,638 gr CO_2 und 0,107 gr H_2O, und 3948 gr entwickelten bei 16° C. und 730 mm Druck 21 cbcm N.

Berechnet:	gefunden:
C 69,71 %	69,46 %
H 4,56 „	4,75 „
N 5,81 „	5,95 „

Das Reduktionsprodukt der eben beschriebenen Verbindung entsteht in gleicher Weise wie die vorhergehen-

den, man lässt Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Substanz einwirken. Nach Beendigung der Reaktion giesst man die alkoholische Lösung in Wasser und säuert mit Essigsäure an, wobei sich das Reduktionsprodukt ausscheidet. Es ist leicht löslich in Säuren und Kali- und Natronlauge. Aus Methylalkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 206° gefunden.

Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Resulate:

0,205 gr gaben 0,5182 gr CO_2 und 0,1026 gr H_2O, und 0,4445 gr entwickelten 23,5 cbcm N bei 15° C. und 728 mm Druck.

Berechnet:	gefunden:
C 60,13 %	68,92 %
H 5,35 „	5,56 „
N 5,76 „	5,92 „

Nitrosoderivat.

Aehnlich wie die vorhergehenden sekundären Aminsäuren gibt auch die Oxybenzylamidobenzoësäure beim Zusammenwirken mit salpetriger Säure ein Nitrosoamin. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in braungefärbten Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1838 gr lieferten 17 cbcm N bei 14° C. und 733 mm Druck.

Berechnet 10,29 % N, gefunden 10,50 % N.